(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/132390 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 31/04 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/002079

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 26 日(26.03.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-071011 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP
特願 2011-198580 2011 年 9 月 12 日(12.09.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三代 真琴(MISHIRO, Makoto). 太田 雄介(OHTA, Yusuke). 稲田 敬(INADA, Takashi). 西川 泰司(NISHIKAWA, Yasushi).

(74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所(PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町１２３番地の１ 貿易ビル３階 Hyogo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

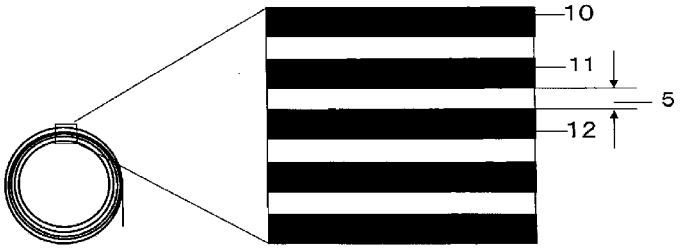
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR MANUFACTURING CARBONACEOUS FILM, METHOD FOR MANUFACTURING GRAPHITE FILM, ROLL OF POLYMER FILM, AND ROLL OF CARBONACEOUS FILM

(54) 発明の名称 : 炭素質フィルムの製造方法、およびグラファイトフィルムの製造方法、並びにロール状高分子フィルムおよびロール状炭素質フィルム

[図1]



(57) **Abstract**: The present invention addresses the problem of preventing fusing of a carbonaceous film in a method for manufacturing a long (rolled-up) carbonaceous film via polymer thermal decomposition. A carbonaceous-film manufacturing method, including a step in which a rolled-up polymer film is heat-treated, that is characterized in that said polymer film is heat-treated after being rolled up such that the spacing (Ts) between adjacent film layers is 0.16 to 1.50 times the thickness (Tf) of the polymer film, said spacing being computed for the entire polymer-film roll at a temperature less than the temperature at which the polymer film begins to undergo thermal decomposition. To form said spacing, interleaves are rolled up together with the polymer film and later removed, which is effective in preventing the carbonaceous film from fusing.

(57) 要約: 高分子熱分解法による長尺（ロール状）の炭素質フィルムの製造において、炭素質フィルムの融着を抑制することを課題とする。高分子フィルムをロール状に巻いた状態で熱処理する工程を経て、炭素質フィルムを製造する方法であって、該高分子フィルムの熱分解開始温度未満の温度において、ロール状高分子フィルム全体について算出した、隣り合う該高分子フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該高分子フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上１．５０以下の関係を満たす高分子フィルム間の隙間を有するロール状高分子フィルムとした後に、熱処理を行うことを特徴とする炭素質フィルムの製造方法である。また、隙間の形成方法として、高分子フィルムをロール状に巻く際に、合紙を同時に巻き取り、その後、前記合紙を抜き取る方法を用いることにより、炭素質フィルムの融着の抑制に効果がある。

WO 2012/132390 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

炭素質フィルムの製造方法、およびグラファイトフィルムの製造方法、並びにロール状高分子フィルムおよびロール状炭素質フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、高分子熱分解法による長尺（巻物状）の炭素質フィルムを製造する方法に関する。詳しくは、グラファイトフィルム製造の中間段階である長尺の炭素質フィルムを製造する工程に関する。

背景技術

[0002] グラファイトフィルムは高熱伝導性等の優れた特性を有する素材であり、電子部品をはじめ、広く使用されている。一般に入手できる高熱伝導性のグラファイトフィルムの製造法としては、膨張黒鉛を圧延してシート状にするエキスパンド法や高分子熱分解法が挙げられる。

[0003] 例えば、高分子フィルムを円筒状グラファイト質炭素に巻き付け、幅１８０ｍｍ、厚さ５０μｍのＰＯＤフィルムを外径６８ｍｍ、内径６４ｍｍ、長さ２００ｍｍのグラファイト質炭素円筒に３枚重ねて巻き付け、不活性ガス中あるいは真空中で、１８００℃以上で加熱するグラファイトフィルムの製造方法が開示されており、長尺のグラファイトフィルムが得られる。（特許文献１）

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭６３－２５６５０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献１の方法では、高分子熱分解法に係る炭素質フィルムにおける前段階である炭素化工程において、出来上がった巻物状の炭素質フィ

ルムの端部に波うちが発生するという問題があった。また、巻き付け数を増やした場合、発生する分解ガスがフィルム間から排出されにくくなるために、冷却した際、フィルム間で固着し、接着剤のような作用をするため、出来上がった巻物状の炭素質フィルムに融着が発生してしまっていた。

[0006] そこで、本発明は、長尺の炭素質フィルムを製造するに際して、融着が抑制された炭素質フィルムを得ることを課題としている。

[0007] 炭素質フィルムの融着は、炭化分解時に発生する分解ガスが、フィルム間に滞留し、冷却した際に固着し、接着剤のような作用をすることで起こる。得られる炭素質フィルムは、炭化分解時に収縮するため、原料である高分子フィルムの約８０％のサイズになる。高分子フィルムがロール状に巻き付けられている場合、この炭化分解時の収縮により、フィルム同士が圧迫し合った状態となるため、炭化分解時に発生した分解ガスがフィルム間から抜け出せず、融着が発生してしまう。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、高分子フィルムをロール状に巻いた状態で熱処理する工程を経て、炭素質フィルムを製造する方法であって、該高分子フィルムの熱分解開始温度未満の温度において、ロール状高分子フィルム全体について算出した、隣り合う該高分子フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該高分子フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上１．５０以下の関係を満たす高分子フィルム間の隙間を有するロール状高分子フィルムとした後に、熱処理を行うことを特徴とする炭素質フィルムの製造方法に関する(請求項１)、

前記隣り合う高分子フィルム間の隙間が、該高分子フィルムをロール状に巻く際に合紙を同時に巻き取り、その後、前記合紙を抜き取ることにより形成されたものであることを特徴とする請求項１に記載の炭素質フィルムの製造方法に関する(請求項２)、

前記隣り合う高分子フィルム間の隙間が、芯に巻いた前記高分子フィルムを巻き方向と逆に巻き戻すことにより形成されたものであることを特徴とす

る請求項１に記載の炭素質フィルムの製造方法に関する（請求項３）、

前記隣り合う高分子フィルム間の隙間が、該高分子フィルムの熱分解開始温度未満の温度において加熱炉内を減圧することによって形成されたものであることを特徴とする請求項１に記載の炭素質フィルムの製造方法に関する(請求項４)、ものである。

[0009] 請求項１～請求項４のいずれかに記載の炭素質フィルムを、２４００℃以上の温度まで熱処理することを特徴とするグラファイトフィルムの製造方法に関する(請求項５)、ものである。

[0010] 請求項１～請求項４のいずれかに記載の炭素質フィルムの製造方法に用いるロール状高分子フィルムであって、ロール状高分子フィルム全体について算出した、隣り合う該高分子フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該高分子フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上１．５０以下の関係を満たす高分子フィルム間の隙間を有することを特徴とするロール状高分子フィルムに関する（請求項６）、ものである。

[0011] 請求項５に記載のグラファイトフィルムの製造方法に用いるロール状高分子フィルムであって、ロール状高分子フィルム全体について算出した、隣り合う該高分子フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該高分子フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上１．５０以下の関係を満たす高分子フィルム間の隙間を有することを特徴とするロール状高分子フィルムに関する（請求項７）、ものである。

[0012] 請求項５に記載のグラファイトフィルムの製造方法に用いるロール状炭素質フィルムであって、ロール状炭素質フィルム全体について算出した、隣り合う該炭素質フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該炭素質フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上１．５０以下の関係を満たす炭素質フィルム間の隙間を有することを特徴とするロール状炭素質フィルムに関する（請求項８）、ものである。

発明の効果

[0013] 本発明の製造方法によれば、炭素化工程において、ロール状に巻かれた高

分子フィルムのフィルム間に安定的に適度な隙間を設けることができるため、炭化分解ガスをフィルム間から容易に排出することができ、得られるロール状炭素質フィルムおよびロール状グラファイトフィルムの融着を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の隣り合う高分子フィルムを示す図である。

[図2]本発明の炭素質フィルムの波打ちを示す図である。

[図3]本発明の実施例１にかかる高分子フィルムの巻き替えを示す図である。

[図4]本発明の実施例１にかかる合紙の抜き取り方法を示す図である。

[図5]本発明の実施例１にかかる熱処理方法を示す図である。

[図6]本発明の比較例１にかかる高分子フィルムの巻き替えを示す図である。

[図7]本発明のロール状高分子フィルムの端部を示す図である。

[図8]本発明のＴｓ／Ｔｆの測定におけるロール状高分子フィルムの端部を示す図である。

[図9]本発明の実施例２３にかかる高分子フィルム間への隙間形成方法を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明は、高分子フィルムをロール状に巻いた状態で熱処理する工程を経て、炭素質フィルムを製造する方法であって、該高分子フィルムの熱分解開始温度未満の温度において、ロール状高分子フィルム全体について算出した、隣り合う該高分子フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該高分子フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上１．５０以下の関係を満たす高分子フィルム間の隙間を有するロール状高分子フィルムとした後に、熱処理を行うことを特徴とする炭素質フィルムの製造方法である。

[0016] ここで、隣り合う高分子フィルムとは、ロール形状の高分子フィルムの任意の部分を特定した場合にその隣（すなわち、内側又は外側）の周に存在する高分子フィルムのことで、例えば図１では、高分子フィルム１０と高分子フィルム１１や、高分子フィルム１１と１２が隣り合う高分子フィルムであ

る。

[0017] また、ここで、ロール状とは、高分子フィルムが巻かれている状態のことであり、形状に制限はなく、例えば、真円形、楕円形、四角形などが挙げられる。

[0018] 本発明においてロール状高分子フィルムとは、ロール状に巻かれた高分子フィルム、これに芯が存在する場合には、芯と、ロール状に巻かれた高分子フィルムとの組合せをいう。なお、ロール状高分子フィルムの内部には隙間（空間）を含んでいても構わない。

[0019] 本発明において炭素質フィルムの融着とは、炭化分解時に発生する分解ガスが、フィルム間に滞留し、冷却した際に固着し、接着剤のような作用をすることで起こる。また、得られる炭素質フィルムは、炭化分解時に収縮するため、原料である高分子フィルムの約８０％のサイズになる。高分子フィルムがロール状に巻き付けられている場合、この炭化分解時の収縮により、フィルム同士が圧迫し合った状態となるため、炭化分解時に発生した分解ガスがフィルム間から抜け出せず、融着が発生してしまう。よって、フィルム間に隙間を設けておくことで炭化分解時の収縮による高分子フィルム同士の圧迫状態を緩和でき、融着を改善することができる。

[0020] ここで、高分子フィルムの熱分解開始温度とは、その高分子フィルムを熱処理したときに初期の高分子フィルムの重量に対して１．０％の重量減少が生じる温度と定義する。詳細には、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製の熱分析システムＥＸＳＴＡＲ６０００及び熱重量測定装置ＴＧ／ＤＴＡ　２２０Ｕを用いて、試料量は１０ｍｇ、窒素雰囲流通下（２００ｍＬ／ｍｉｎ）にて、室温（２３℃）から１０００℃まで１０℃／ｍｉｎの昇温速度で熱処理を行い、１．０％の重量減少が生じる温度である。

[0021] 本発明の実施例で用いたポリイミドフィルム（カネカ製ポリイミドフィルムアピカルＡＨ、７５μｍ、カネカ製ポリイミドフィルムアピカルＡＶ、厚み５０μｍ）の場合には熱分解開始温度は５００℃である。熱分解開始温度の測定は、上記定義に従って実施した。

[0022] （隣り合う該高分子フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該高分子フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ））

隣り合う高分子フィルム間の隙間は、隣り合う高分子フィルム間の隙間（Ｔｓ）を高分子フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が、ロール状高分子フィルム全体について、０．１６以上である。好ましくは０．２０以上、より好ましくは０．２２以上、さらに好ましくは０．２５以上、さらにより好ましくは０．３０以上である。なかでも、好ましくは０．３３以上、より好ましくは０．５以上、さらに好ましくは０．６以上である。Ｔｓ／Ｔｆの上限値に特に制限はない。

[0023] さらに、Ｔｓ／Ｔｆが、０．１６～１．５、好ましくは０．３３～１．５であれば、炭素質フィルムの波打ちも抑制する事ができる。炭素質フィルムの波打ちは、炭化分解時の収縮の際に高分子フィルムの自由度が高い状態のときに発生し、炭素質フィルムの表面に凹凸が発生してしまい、ロールの端部から見た場合にも波打ち状態となっている。つまり、波打ちを抑制するためには、フィルム間の隙間をある程度制限しておくと効果的であり、炭素質フィルムの波打ちの抑制には、好ましくは１．５以下、より好ましくは１．０以下、さらに好ましくは０．９以下であるとよい。（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上、好ましくは（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．３３以上であれば、融着を改善することができ、（Ｔｓ／Ｔｆ）が１．５以下であれば、炭素質フィルムの波打ちを抑制することができる。

[0024] 以上説明したＴｓ／Ｔｆは、ロール状高分子フィルム全体について求めた値である。

[0025] （Ｔｓ／Ｔｆの測定方法）

＜１＞巻芯が存在する場合には、巻芯の外径（Ｒｓ）を測定する。（以下、巻芯を芯ともいう。）

＜２＞ロール状高分子フィルム５２の外周端部を動かないように固定した後、ロール状高分子フィルムの内径（Ｒａ）と外径（Ｒｂ）を測定する。これらの測定において、図７のように、ロール状高分子フィルム５２の中心と

ロール状高分子フィルム５２の最外端を通る直線上の線分と、これに直交する直線上の線分、の平均値を用いた。ここで、最外端とは、ロール状高分子フィルムの中心から最も遠い位置にある当該ロール状高分子フィルムの外周端をいう。なお、図７では、ロール状高分子フィルムの端面（側面）を真円で図示しているが、これに限定されない。

[0026] なお、本発明でロール状フィルムに関連する径や厚みを測定する場合には、上述のように、いずれもロール状高分子フィルム５２の中心とロール状高分子フィルムの最外端を通る直線上の線分と、これに直交する直線上の線分、の平均値を用いた。

[0027] ＜３＞ロール状高分子フィルム５２の内部に隙間が存在する場合には、以下のような方法でＴｓ／Ｔｆを特定した。ロール状高分子フィルム５２の内周側に配置された芯１１０に１０Ｎ／ｍ以上のテンションで張力をかけながら、高分子フィルム間に隙間が形成しないように内側から高分子フィルムを巻き付けていった（図８）。このようにして高分子フィルムを芯に巻きながら、内側から巻き始めたロール状高分子フィルム５２の巻き戻し巻数が１０巻毎に、芯に巻き付けられた高分子フィルム５１の巻き厚み６１０（Ａ）と、芯に巻き付けた後の外周側のロール状高分子フィルムの巻き厚み６００（Ｂ）を測定した。

[0028] ここで、最初の１０巻きのときの芯に巻き付けられた高分子フィルム５１の巻き厚みをA_1とすると、１０ｎ巻きのときは、A_nとなる。同様に、１０ｎ巻きのときの芯に巻き付けた後のロール状高分子フィルム５２の巻き厚みは、B_nとなる。

[0029] 厚み測定には、校正されたノギスを用いて測定し、高分子フィルムに圧力をかけないように、高分子フィルムと接触した部分で測定した。また、ロール状高分子フィルム５２の中心を通り、直交する直線がロール状高分子フィルム５２と交わる４点において、ロール状高分子フィルムの厚みを測定し、その平均値をロール状高分子フィルムの厚みとした。

[0030] ＜４＞芯に巻き付けられた高分子フィルム５１は、ロール状高分子フィル

ム５２の巻き戻された高分子フィルムの断面積と一致するので、ロール状高分子フィルムの巻き戻された部分の断面積と、芯に巻き付けられた高分子フィルム部分の断面積の差によって、高分子フィルム間に形成されていた隙間（空間）の断面積を求めた。更に高分子フィルム間に形成されていた隙間の断面積を高分子フィルムの断面積で割ることで、以下の式により、高分子フィルムの１０巻き分の長さ毎における隙間の形成割合（すなわち、Ｔｓ／Ｔｆ）が求められる。なお、これらの値をグラフ化することによって、全高分子フィルム長さの内側から特定の位置（例えば、内側から５０％のフィルム位置）までの隙間の存在割合を求めることもできる。

[0031] [数1]

$$T_s/T_f=((Ra/2+B_n)^2\pi-(Ra/2+B_{n-1})^2\pi-((Rs/2+A_n)^2\pi-(Rs/2+A_{n-1})^2\pi))$$
$$/((Rs/2+A_n)^2\pi-(Rs/2+A_{n-1})^2\pi))$$

[0032] ＜５＞最終的に芯に高分子フィルムを隙間無く巻き終えた時点で、芯に巻き付けられた高分子フィルムの巻き厚みを測定し、隙間が存在しない場合の高分子フィルム全長における断面積を求めた。

[0033] 高分子フィルム全長における断面積が求められたことで、ロール状高分子フィルムの内周から５０％の位置も特定可能であり、そのときの隙間の形成割合も特定することができる。

[0034] 尚、ロール状高分子フィルムが楕円形のときや円形ではない場合は、ロール状高分子フィルムの中心とロール状高分子フィルムの最外端を通る直線上の線分と、これに直交する直線上の線分の長さがほぼ一定になるように円形に近づけた状態で、＜１＞～＜５＞の測定を実施する。

[0035] （高分子フィルム間の隙間の形成割合）

高分子フィルム間の隙間は、好ましくは、高分子フィルムの巻数の３０％以上、より好ましくは５０％以上、さらに好ましくは７５％以上の部分に設けられていると良い。高分子フィルムの巻数の３０％以上、より好ましくは５０％以上に隙間を設けることで、炭化分解時の高分子フィルム同士の圧迫

を緩和することができる。

[0036] （高分子フィルム間の隙間の形成箇所）

高分子フィルム間の隙間の形成箇所は、特に内周付近に形成することが好ましい。ロール状高分子フィルムにおいて炭化分解時の収縮は、内側に向かって収縮していく傾向にあるので、高分子フィルム同士の圧迫は特に内周付近で顕著に表れる。そのため、融着も内周付近で発生しやすい。よって、同じ断面積の隙間を形成する場合には、より内周付近に隙間を形成した場合の方が融着を緩和する効果が大きくなるために好ましい。内周付近に隙間が形成されている時には、外周付近には隙間は形成されていてもよいし、形成されていなくともよい。しかし、融着をより緩和しやすくなるので、内周付近に加えて、外周付近にも形成されている方が望ましい。

[0037] （高分子フィルム間の隙間を形成するタイミング）

高分子フィルム間の隙間の形成は、熱処理において最初に熱分解開始温度に達するまでに形成しておくことが必要である。熱分解開始までに隙間を形成しておくことで、炭化分解時の収縮を緩和することができ、融着を抑制することができる。高分子フィルム間の隙間は、高分子フィルムを炉内にセットする以前に形成しておいても、熱処理工程中に形成してもよい。

[0038] （高分子フィルム間の隙間の形成方法）

隙間の形成方法としては、（１）減圧を行いながら熱処理工程中に緩める方法や、（２）高分子フィルムをロール状に巻く際に、合紙を同時に巻き取り、その後前記合紙を抜き取る方法、（３）芯に巻いた高分子フィルムを巻き方向と逆に巻き戻す方法などが挙げられる。

[0039] （１）減圧しながら加熱を行うことで隙間を形成する方法。

[0040] 減圧を行いながら熱処理する方法の場合、高分子フィルムを巻く際に同時に巻き込まれた空気や高分子フィルムが吸湿していた水分が膨張し、巻きが緩んでいくことで隙間を形成することができる。

[0041] 減圧を行う温度領域としては、高分子フィルムの炭化分解が開始する以前の温度領域とすることが好ましく、具体的には、好ましくは室温～５００℃

、より好ましくは１００℃～４５０℃、さらに好ましくは３００℃～４５０℃を減圧領域に含めると良い。炭化分解が開始する温度以上の領域では、窒素やアルゴンなどの不活性ガスを導入しながら、炉内のガスを排出できる構造とするとより融着を改善することができる。

[0042] 隙間の大きさのコントロール方法としては、巻き込み空気量や吸湿量を制御する方法や、高分子フィルムのロールの外側に高分子フィルムの緩みを規制できる外筒などを設置しておく方法等が挙げられる。

[0043] （２）合紙を同時に巻き取り、その後前記合紙を抜き取る方法。

[0044] 合紙を同時に巻き取り、その後前記合紙を抜き取る方法の場合、隙間の大きさは、合紙の厚みになるので、隙間の大きさを任意の大きさに容易にコントロールすることができる。よって、例えば、より融着の起こりやすい内周付近の隙間を、外周に比べて大きくするといったこともでき、より効果的に融着を抑制することができる。また、隙間を安定的に形成することができるので、融着発生のバラツキを抑えることもできる。さらに、各層間に形成される隙間の大きさにもムラがなくなるので、炭化分解時の収縮力が高分子フィルム全体に均等に伝わり、波打ちの抑制効果も大きい。尚、合紙は、連続していても良いし、不連続でも良い。例えば、部分的に合紙を挿入し、任意の隙間を形成することもできる。

[0045] ＜合紙を抜き取るタイミング＞

合紙を抜き取るタイミングとしては、高分子フィルムの熱分解開始温度未満で抜き取れば、特に限定はないが、高分子フィルムと合紙を同時に巻き取った直後に抜きとることもできるし、熱処理工程中に抜き取っても良い。ただし、合紙の抜き取りの容易性や、抜き取った合紙の除去などについて考慮すると、高分子フィルムを熱処理炉内にセットする前に抜き取っておくことが好ましい。

[0046] ＜合紙の種類＞

合紙の種類としては、特に限定はないが、例えば、高分子フィルムや紙、グラファイトフィルムなどを挙げることができる。合紙としては、合紙を抜

き取る際に高分子フィルムを傷付けたり、合紙自体が破れたりしないフィルムが好ましい。また、合紙を同時に巻き取り、その後抜き取る方法を用いる場合、合紙を抜き取り易くしておくことが好ましい。よって、表面にシリコーン系やフッ素系などの離型処理をした合紙を用いることで、滑り性を向上させ、合紙を抜き取り易くすることもできる。ただし、合紙に含有されている成分が高分子フィルムに付着したりする場合、高分子フィルムの炭素化を妨げたり、融着・波打ちなど引き起こさない材料を選定することが好ましい。

[0047] ＜合紙の幅＞

合紙の幅としては特に限定はないが、合紙の抜き取りを容易にするためには、幅を細くすると良い。具体的には、好ましくは５０ｍｍ以下、より好ましくは３０ｍｍ以下、さらに好ましくは２０ｍｍ以下である。

[0048] ＜合紙を設ける位置＞

高分子フィルムよりも合紙の幅を細くした場合、合紙を設ける位置は、高分子フィルムの端部側であるほうが好ましい。高分子フィルムの端部側に合紙を添わせて巻くことで、合紙を抜き取り易くなる。また、合紙は、高分子フィルムの端部よりもさらに外側にはみ出すように巻き取っていくことで、抜き取りやすくなる。合紙は、１箇所に設けられていても良いし、２箇所以上に設けられていても良い。例えば、高分子フィルムの端部に合紙を添わせて巻く場合は、高分子フィルムの両端部に合紙を設けても良いし、片側の端部だけでも良い。

[0049] ＜合紙の抜き取り方法＞

合紙の抜き取り方法としては、特に限定はないが、機械的に引張り抜く方法や高分子フィルムの熱分解温度よりも低い温度で蒸発してしまうようなフィルムとすることで、抜き取ることができる。

[0050] ＜巻き取り条件＞

高分子フィルムと合紙を同時に巻き取る巻き条件としは、特に限定はないが、合紙が抜け易い条件に設定することが好ましい。具体的には、巻き張力

が、好ましくは８０Ｎ／ｍ以下、より好ましくは４０Ｎ／ｍ以下、さらに好ましくは２０Ｎ／ｍ以下である。また、除電を行いながら巻いていくことで、高分子フィルムと合紙の滑り性を向上させることができ、合紙を抜き取り易くなる。

[0051] （３）芯に巻いた高分子フィルムを巻き方向と逆に巻き戻す方法。

[0052] 芯に高分子フィルムを張力をかけながら巻き付けた後、高分子フィルムの巻き方向とは逆の方向に巻き戻していくことで、隙間を形成することができる。また、ロール状高分子フィルムの外側に筒を設けるなどすることで、その筒の内部空間以上に高分子フィルムが広がることを抑制することができるので、隙間の大きさを制御することも可能である。

[0053] 更に、図９のようにロール状高分子フィルムの幅に対して、芯の長さを長くし、図のように縦向きに置くことで、高分子フィルムを巻き戻していった場合に、高分子フィルムは下に落ちるようにして緩んでいくので、通常、外側に向かって広がる力を下にも向けることができるため、隙間をより形成しやすくなる。

[0054] （熱処理方法）

本発明の炭素質フィルムは、炭素化工程を経て得られる。炭素化工程とは、高分子フィルムを１０００℃程度の温度まで予備加熱する工程であり、高分子フィルムを加熱分解し、炭素質フィルムを得る工程である。得られる炭素質フィルムは、高分子フィルムの６割程度の重さとなり、ガラス状のフィルムである。

[0055] また、得られた炭素質フィルムは、黒鉛化工程にて、グラファイト化することで、グラファイトフィルムを得ることができる。黒鉛化工程とは、炭化工程で作成された炭化フィルムを２４００℃以上の温度まで加熱し、グラファイト化する工程である。炭素化工程と黒鉛化工程は連続しておこなっても、炭素化工程を終了させて、その後黒鉛化工程のみを単独で行っても構わない。

[0056] 炭素化工程における熱処理雰囲気としては、不活性ガス中もしくは真空中

で行うことができる。熱分解開始温度以上の雰囲気温度では、特に、不活性ガスを導入することが効果的である。特に、不活性ガスを導入しながら、炉内のガスが炉外へと排出される構造とすると良い。熱分解開始温度以上では、融着の原因である分解ガスが発生する。よって、熱分解開始温度以上の温度において、不活性ガスを導入すれば、本発明の製造方法で作製したフィルム間の隙間に不活性ガスが進入し、炭化分解時に発生する分解ガスを系外へ押し出してくれる。更に、排出された分解ガスは不活性ガスと共に炉外へと排出されるので、新たに融着を引き起こすリスクも低減することができる。

[0057] 導入する不活性ガスの流量としては特に制限されないが、１Ｌ／ｍｉｎ以上が好ましく、３Ｌ／ｍｉｎ以上がより好ましく、５Ｌ／ｍｉｎ以上が更に好ましい。

[0058] また、得られた炭素質フィルムは、黒鉛化工程にて、グラファイト化することで、グラファイトフィルムを得ることができる。黒鉛化工程とは、炭化工程で作成された炭化フィルムを２４００℃以上の温度まで加熱し、グラファイト化する工程である。この工程により、炭素化フィルムが黒鉛化されて、高熱伝導性を有するグラファイトフィルムを得ることができる。炭素化フィルムがグラファイトフィルムに変化すると、熱伝導度が大幅に向上し、サイズが１割程度大きくなる。

[0059] 高分子フィルムからグラファイトフィルムを製造する場合には、炭素化工程と黒鉛化工程は連続しておこなっても、炭素化工程を終了させて、その後黒鉛化工程のみを単独で行っても構わない。

[0060] 黒鉛化工程における熱処理雰囲気は、不活性ガス雰囲気中もしくは真空中で行うことができる。炭素質フィルムの配置方法は横向きでも縦向きでも良く、適宜選択すれば良い。また、芯は炭素化後、黒鉛化時も用いても良いし、取り除いても良い。

[0061] 炭素化工程で得られた、ロール状の炭素質フィルムはそのまま黒鉛化工程に付しても良いし、適度な大きさにカットした後、必要により積み重ねて黒鉛化工程に付しても良い。

[0062] また、得られたグラファイトフィルムは、プレス工程に付することで優れた柔軟性を付与することもできる。

[0063] （ロール状高分子フィルムの形状）

隣り合う該高分子フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該高分子フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上（好ましくは０．３３以上）１．５０以下の関係を満たす高分子フィルム間の隙間を有することを特徴とするロール状高分子フィルムを用いることで、融着の抑制された炭素質フィルムやグラファイトフィルムが得られるために好ましい。

[0064] （ロール状炭素質フィルムの形状）

ロール状炭素質フィルムは、ロール状炭素質フィルム全体について算出した、隣り合う該炭素質フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該炭素質フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上（好ましくは０．３３以上）１．５０以下の関係を満たす炭素質フィルム間の隙間を有することが好ましい。このようなロール状炭素質フィルムを用いることで、融着が抑制されたグラファイトフィルムを得られるために好ましい。また、ロール状炭素質フィルムのＴｓ／Ｔｆが０．１６以上（好ましくは０．３３以上）であれば、傷や破れが抑制されたグラファイトフィルムを得ることができるため好ましい。ロール状炭素質フィルムのＴｓ／Ｔｆの好ましい範囲については、上述した高分子フィルムのＴｓ／Ｔｆの好ましい範囲と同様である。

[0065] （高分子フィルムを収納する容器）

隙間が設けられたロール状高分子フィルムを収納する容器は、設けても設けなくても良いが、容器を設ける場合は、高分子フィルムが広がり過ぎたり、巻きの端部がずれないようにしておくと良い。高分子フィルムの広がり過ぎや、巻きの端部のずれを防止することで、炭素化フィルムの波打ちを防止することができる。具体的には、例えば、円筒状の筒などを高分子フィルムの外側に設けることなどが挙げられる。また、高分子フィルム間に隙間が設けられている場合、このような筒の内径としては、隙間を設けた高分子フィルムの外径と同じか、高分子フィルムの熱膨張を考慮し、５％程度大きいも

のにしておくと良い。

[0066] 高分子フィルムの外側に容器を設ける場合、容器としては、通気性を有していることが好ましく、少なくとも一部分に通気用の孔が設けられていることがさらに好ましい。外筒に通気性を持たせることで、発生した分解ガスを排出しやすくなるため、融着をより抑制することができる。外筒の材質は、５００℃以上での連続使用環境に耐えることが挙げられる。

[0067] この条件を満たす容器の素材としてはアルミナ（ＡｌＯ３）・ジルコニア（ＺｒＯ２）・石英（ＳｉＯ２）・炭化珪素（ＳｉＣ）・チタニア（ＴｉＯ２）、マグネシア（ＭｇＯ）・窒化珪素（Ｓｉ３Ｎ４）・窒化アルミ（ＡｌＮ）・イットリア（Ｙ２Ｏ３）・ムライト（３ＡｌＯ３・２ＳｉＯ２）・コージライト（２ＭｇＯ・２ＡｌＯ３・５ＳｉＯ２）・ステアタイト（ＭｇＯ・ＳｉＯ２）・フォルステライト（２ＭｇＯ・ＳｉＯ２）などのセラミックス、また、炭化工程と黒鉛化工程を連続で行う場合は、２０００℃以上、好ましくは２８００℃以上での連続使用に耐えられる材料であることが好ましく、黒鉛を炭素繊維で補強した複合材Ｃ／Ｃコンポジット、押出成型品・型込成型品・冷間等方圧加圧品などの等方性黒鉛素材等が考えられる。また、グラファイトフィルムや、炭素繊維の織物やフェルトなどの柔らかい材料を筒状にして巻く方法なども挙げられる。外筒の形状に関しては特に制限があるわけではないが、外筒の内表面が高分子フィルムに接触する可能性が高いので、内表面の凸凹は少ないことが好ましい。また、円形に近い形であることが好ましい。

[0068] 内表面の形状としては、四角形でも可能であるし、必ずしも一つなぎである必要はなく、複数のリングによって高分子フィルム外周が囲まれていても良いし、複数の棒状部材を並べたものでも良い。

[0069] （高分子フィルムの配置方法）

本発明では、ロール状高分子フィルムの配置方法は横向きでも縦向きでも良い。横向きに設置する場合、隙間が設けられた高分子フィルムは垂れ下がった形状となるが、本発明のように隙間を形成しておくことで、融着を改善

することができる。

[0070] （高分子フィルムの幅）

本発明に用いられる高分子フィルムの幅は特に制限されないが、１５０ｍｍ以上が好ましく、２５０ｍｍ以上がより好ましく、５００ｍｍ以上であるとさらに好ましい。通常、高分子フィルムの幅が１５０ｍｍ以上であると融着が発生し易くなるが、本発明の製造方法を用いることで、融着を効果的に抑制することができる。

実施例

[0071] ＜評価＞

（融着）

ロール状の炭素質フィルムに融着が無かった場合を「Ａ」、３周～９周の融着が存在した場合を「Ｂ」、１０周～１４周の融着が存在した場合を「Ｃ」、１５周～１９周の融着が存在した場合を「Ｄ」、２０周以上の融着が存在した場合を「Ｅ」とした。

[0072] ロール状のグラファイトフィルムの融着についても同様に、融着が無かった場合を「Ａ」、３周～９周の融着が存在した場合を「Ｂ」、１０周～１４周の融着が存在した場合を「Ｃ」、１５周～１９周の融着が存在した場合を「Ｄ」、２０周以上の融着が存在した場合を「Ｅ」とした。

[0073] （波打ち）

図２において、炭素質フィルムのロール端部の波打ちがロール端部形状２００以下である場合を「Ａ」、ロール端部形状２００より多く、ロール端部形状２１０以下である場合を「Ｂ」、ロール端部形状２１０より多く、ロール端部形状２２０以下である場合を「Ｃ」、ロール端部形状２２０より多い場合を「Ｄ」とした。

[0074] 図２において、グラファイトフィルムのロール端部の波打ちについても同様に、波打ちが、ロール端部形状２００以下である場合を「Ａ」、ロール端部形状２００より多く、ロール端部形状２１０以下である場合を「Ｂ」、ロール端部形状２１０より多い場合を「Ｃ」とした。

[0075] （高分子フィルム間の隙間の測定方法）

（Ｔｓ／Ｔｆの測定方法）

＜１＞巻芯が存在する場合には、巻芯の外径（Ｒｓ）を測定する。（以下、巻芯を芯ともいう。）

＜２＞ロール状高分子フィルム５２の外周端部を動かないように固定した後、ロール状高分子フィルムの内径（Ｒａ）と外径（Ｒｂ）を測定する。これらの測定において、図７のように、ロール状高分子フィルム５２の中心とロール状高分子フィルム５２の最外端を通る直線上の線分と、これに直交する直線上の線分、の平均値を用いた。

[0076] なお、本発明でロール状高分子フィルムに関連する径や厚みを測定する場合には、上述のように、いずれもロール状高分子フィルム５２の中心とロール状高分子フィルムの最外端を通る直線上の線分と、これに直交する直線上の線分、の平均値を用いた。

[0077] ＜３＞ロール状高分子フィルム５２の内部に隙間が存在する場合には、以下のような方法でＴｓ／Ｔｆを特定した。ロール状高分子フィルム５２の内周側に配置された芯１１０に１０Ｎ／ｍ以上のテンションで張力をかけながら、高分子フィルム間に隙間が形成しないように内側から高分子フィルムを巻き付けていった（図８）。このようにして高分子フィルムを芯に巻きながら、内側から巻き始めたロール状高分子フィルム５２の巻き戻し巻数が１０巻毎に、芯に巻き付けられた高分子フィルム５１の巻き厚み６１０（Ａ）と、芯に巻き付けた後の外周側のロール状高分子フィルムの巻き厚み６００（Ｂ）を測定した。

[0078] ここで、最初の１０巻きのときの芯に巻き付けられた高分子フィルム５１の巻き厚みをA_1とすると、１０ｎ巻きのときは、A_nとなる。同様に、１０ｎ巻きのときの芯に巻き付けた後のロール状高分子フィルム５２の巻き厚みは、B_nとなる。

[0079] 厚み測定には、校正されたノギスを用いて測定し、高分子フィルムに圧力をかけないように、高分子フィルムと接触した部分で測定した。また、ロー

ル状高分子フィルム５２の中心を通り、直交する直線がロール状高分子フィルム５２と交わる４点において、ロール状高分子フィルムの厚みを測定し、その平均値をロール状高分子フィルムの厚みとした。

[0080] ＜４＞芯に巻き付けられた高分子フィルム５１は、ロール状高分子フィルム５２の巻き戻された高分子フィルムの断面積と一致するので、ロール状高分子フィルムの巻き戻された部分の断面積と、芯に巻き付けられた高分子フィルム部分の断面積の差によって、高分子フィルム間に形成されていた隙間（空間）の断面積を求めた。更に高分子フィルム間に形成されていた隙間の断面積を高分子フィルムの断面積で割ることで、以下の式により、高分子フィルムの１０巻き分の長さ毎における隙間の形成割合（すなわち、Ｔｓ／Ｔｆ）が求められる。なお、これらの値をグラフ化することによって、全高分子フィルム長さの内側から特定の位置（例えば、内側から５０％のフィルム位置）までの隙間の存在割合を求めることもできる。

[0081] [数2]

$$T_s/T_f=((Ra/2+B_n)^2\pi-(Ra/2+B_{n-1})^2\pi-((Rs/2+A_n)^2\pi-(Rs/2+A_{n-1})^2\pi))$$
$$/((Rs/2+A_n)^2\pi-(Rs/2+A_{n-1})^2\pi))$$

[0082] ＜５＞最終的に芯に高分子フィルムを隙間無く巻き終えた時点で、芯に巻き付けられた高分子フィルムの巻き厚みを測定し、隙間が存在しない場合の高分子フィルム全長における断面積を求めた。

[0083] 高分子フィルム全長における断面積が求められたことで、ロール状高分子フィルムの内周から５０％の位置も特定可能であり、そのときの隙間の形成割合も特定することができる。

[0084] 尚、芯に巻き付けられている高分子フィルムに１０Ｎ／ｍのテンションで張力をかけながら巻き締めたときに更に１／２周以上巻き締まらなければ、隙間は無いものとした。

[0085] また、内周付近に隙間が無い場合は、１０Ｎ／ｍ以上のテンションで張力

をかけながら巻き締めたときに、巻き締まり始めた部分から、高分子フィルム間に隙間が形成されているとし、以後、同様に＜１＞～＜５＞の操作により測定を行った。

[0086] （実施例１）

図３を参照して、高分子フィルム５０として、幅２５０ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）、合紙８０として、幅２５ｍｍ、長さ５０ｍのＰＥＴフィルム（厚み２５μｍ）を準備し、高分子フィルム５０と合紙を直径１００ｍｍの芯１００に巻き替えを行った。このとき、合紙は２本用意し、高分子フィルムの両端に高分子フィルムと同時に巻き取りを行った。巻き取り条件は、図３のように、フィルムの片側の面を除電機４０で除電しながら、高分子フィルム、合紙とも張力２０Ｎ／ｍ、巻き速度１０ｍ／ｍｉｎで行った。なお、張力の検出は、図３のピックアップローラ３００を用いて検出を行った。巻き取り後、ロール状高分子フィルムの最外周を、巻き緩みが起こらないように粘着テープで固定し、合紙８０を図４のように外周側から抜き取っていき、高分子フィルム間に隙間を形成した。隙間形成直後の隙間の大きさは、２５μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。

[0087] 次に、隙間を形成したロール状高分子フィルムを芯１００とともに図５のように間接加熱炉内に縦向きにセットし、ロール状高分子フィルム外周を固定していた粘着テープを剥がした。尚、このときロール状高分子フィルムの端部は、ズレのないよう揃えてセットした。加熱は、ロール状高分子フィルムの外側に設置されたヒーター５００に通電加熱を行い、窒素ガスを５Ｌ／ｍｉｎの流量で流入しながら、室温から１０００℃まで１℃／ｍｉｎの昇温速度で昇温を行い、炭素化処理を行なった。ここで、窒素ガスは、導入孔６５から導入するので、排気は配管７０に向かって行われることになる。結果を表１に示す。

[0088] （実施例２）

合紙８０として、幅２５ｍｍ、長さ５０ｍのＰＥＴフィルム（厚み５０μ

ｍ）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表１に示す。

[0089] （実施例３）

合紙８０として、幅２５ｍｍ、長さ５０ｍのＰＥＴフィルム（厚み７５μｍ）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、７５μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表１に示す。

[0090] （実施例４）

高分子フィルム５０として、幅２５０ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル２００ＡＶフィルム、厚み５０μｍ）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、２５μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表１に示す。

[0091] （実施例５）

高分子フィルム５０として、幅２５０ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル２００ＡＶフィルム、厚み５０μｍ）を用いたことと、合紙８０として、幅２５ｍｍ、長さ５０ｍのＰＥＴフィルム（厚み３７μｍ）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、３７μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表１に示す。

[0092] （実施例６）

高分子フィルム５０として、幅２５０ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル２００ＡＶフィルム、厚み５０μｍ）を用いたことと、合紙８０として、幅２５ｍｍ、長さ５０ｍのＰＥＴフィルム（厚み５０μｍ）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表１に示す。

[0093] （実施例７）

高分子フィルム５０として、幅２５０ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル２００ＡＶフィルム、厚み５０μｍ）を用いたことと、合紙８０として、幅２５ｍｍ、長さ５０ｍのＰＥＴフィルム（厚み７５μｍ）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、７５μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表１に示す。

[0094] （比較例１）

図６を参照して、高分子フィルム５０として、幅２５０ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）を準備し、高分子フィルム５０を直径１００ｍｍの芯１００に巻き替えを行った。巻き取り条件は、図６のようにフィルムの片側の面を除電機４０で除電しながら、張力８０Ｎ／ｍ、巻き速度１０ｍ／ｍｉｎで行った。なお、張力の検出は、図６のピックアップローラ３００を用いて検出を行った。巻き取り後、ロール状高分子フィルムを芯１００とともに図５のように間接加熱炉内に縦向きにセットした。加熱は、ロール状高分子フィルムの外側に設置されたヒーター５００に通電加熱を行い、窒素ガスを５Ｌ／ｍｉｎの流量で流入しながら、室温から１０００℃まで１℃／ｍｉｎの昇温速度で昇温を行い、炭素化処理を行なった。ここで、窒素ガスは、導入孔６５から導入するので、排気は配管７０に向かって行われることになる。結果を表１に示す。

[0095]

[表1]

	高分子フィルム			ロール内径	芯外径	フィルム間隙間(Ts)					450℃までの減圧	熱分解開始温度以上での窒素導入	高分子フィルムの炉内へのセット方法	評価							
														炭素質フィルム				グラファイトフィルム			
	厚み(Tf)	長さ	幅			隙間の形成方法	隙間(Ts)	Ts/Tf	隙間形成割合	隙間形成箇所				融着				融着			
	μm	m	mm	mm	mm		μm		%					融着数		波打ち		融着数		波打ち	
実施例1	75	50	250	100	100	合紙挟み	25	0.33	100	全周	無し	有り	縦向き	10	C	A		10	C	A	
実施例2	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周	無し	有り	縦向き	0	A	A		0	A	A	
実施例3	75	50	250	100	100	合紙挟み	75	1.00	100	全周	無し	有り	縦向き	0	A	B		0	A	B	
実施例4	50	50	250	100	100	合紙挟み	25	0.50	100	全周	無し	有り	縦向き	5	B	A		5	B	A	
実施例5	50	50	250	100	100	合紙挟み	37	0.74	100	全周	無し	有り	縦向き	0	A	A		0	A	A	
実施例6	50	50	250	100	100	合紙挟み	50	1.00	100	全周	無し	有り	縦向き	0	A	B		0	A	B	
実施例7	50	50	250	100	100	合紙挟み	75	1.50	100	全周	無し	有り	縦向き	0	A	C		0	A	C	
比較例1	75	50	250	100	100	-	0	-	0	-	無し	有り	縦向き	20	E	B		20	E	B	

[0096] 高分子フィルム間に隙間を形成しなかった比較例１と比べ、高分子フィルム間に隙間を形成した実施例１～７では、大きく融着を改善できることがわかった。また、実施例１～７を比較したところ、隙間の大きさとしては、Ｔｆ／Ｔｓが０．３３である実施例１では融着が１０周発生したが、Ｔｆ／Ｔｓが０．６７である実施例２や、Ｔｆ／Ｔｓが１．００である実施例３では融着の発生はみられなかった。ただし、Ｔｆ／Ｔｓが１．００である実施例３では波打ちが多少発生してしまった。これは、隙間の大きさがやや大きく、炭化収縮時に変形する空間が与えられてしまったためである。また、高分

子フィルムの厚みが５０μｍである実施例４～７でも隙間の大きさと、融着・波打ちの発生は似たような傾向を示し、Ｔｆ／Ｔｓが０．５０である実施例４では、融着が５周発生したが、Ｔｆ／Ｔｓが０．５０より大きい実施例５～７では融着は発生しなかった。しかし、Ｔｆ／Ｔｓが１．００である実施例６では波打ちが多少発生し出し、Ｔｆ／Ｔｓが１．５０と大きくなると、波打ちがさらに大きく発生した。

[0097] （実施例８）

合紙を、巻き始めから３８ｍ巻き取るまで高分子フィルム間に同時に巻き取っていき、その後５０ｍまでは合紙を用いなかった。それ以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、内周側７５％の部分の各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表２に示す。隙間形成箇所（最内周から７５％）のＴｓ／Ｔｆは、０．６７であり、ロール全体でのＴｓ／Ｔｆは、０．５０であった。

[0098] （実施例９）

合紙を、巻き始めから２５ｍ巻き取るまで高分子フィルム間に同時に巻き取っていき、その後５０ｍまでは合紙を用いなかった。それ以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、内周側５０％の部分の各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表２に示す。隙間形成箇所（最内周から５０％）のＴｓ／Ｔｆは、０．６７であり、ロール全体でのＴｓ／Ｔｆは、０．３３であった。

[0099] （実施例１０）

合紙を、巻き始めから１５ｍ巻き取るまで高分子フィルム間に同時に巻き取っていき、その後５０ｍまでは合紙を用いなかった。それ以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、内周側３０％の部分の各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表２に示す。隙間形成箇所（最内周から３０％）のＴｓ／Ｔｆは、０．６７であり、ロール全体でのＴｓ／Ｔｆは、０．２０であった。

[0100] （実施例１１）

合紙を、巻き始めから２５ｍ巻き取るまでは用いず、その後２５ｍから５０ｍまでは高分子フィルム間に同時に巻き取りを行った。それ以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、外周側５０％の部分の各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表２に示す。隙間形成箇所（最外周から５０％）のＴｓ／Ｔｆは、０．６７であり、ロール全体でのＴｓ／Ｔｆは、０．３３であった。

[0101] [表2]

	高分子フィルム				ロール内径	芯外径	フィルム間隙間(Ts)					450℃までの減圧	熱分解開始温度以上での窒素導入	高分子フィルムの炉内へのセット方法	評価							
															炭素質フィルム				グラファイトフィルム			
	厚み(Tf)	長さ	幅				隙間の形成方法	隙間(Ts)	隙間が形成されている部分のみのTs/Tf	隙間形成割合	隙間形成箇所				融着		波打ち		融着		波打ち	
															融着数				融着数			
	μm	m	mm		mm	mm		μm		%												
実施例2	75	50	250		100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周	無し	有り	縦向き	0	A	A		0	A	A	
実施例8	75	50	250		100	100	合紙挟み	50	0.67	75	最内周から	無し	有り	縦向き	0	A	A		0	A	A	
実施例9	75	50	250		100	100	合紙挟み	50	0.67	50	最内周から	無し	有り	縦向き	0	A	A		0	A	A	
実施例10	75	50	250		100	100	合紙挟み	50	0.67	30	最内周から	無し	有り	縦向き	8	B	A		8	B	A	
実施例11	75	50	250		100	100	合紙挟み	50	0.67	50	最外周から	無し	有り	縦向き	10	C	A		10	C	A	

[0102] 実施例９と実施例１１の結果から、隙間を部分的に設ける場合、隙間は内周付近に設ける方が融着を改善できることがわかった。また、実施例２、実

施例８～１０の結果から、隙間形成割合は３０％以上であったほうが良く、隙間形成割合が５０％以上である実施例２、８、９では融着が発生しなかった。

[0103] （実施例１２）

室温において窒素ガスを炉内に充填した後は、窒素ガスを導入せず、室温～１０００℃まで熱処理を行った。それ以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表３に示す。

[0104] （実施例１３）

室温から４５０℃までを減圧し、炉内圧力０．０４ｋＰａ（絶対圧力）で熱処理を行い、４５０℃で窒素を導入し、大気圧に戻し、窒素ガスを５Ｌ／ｍｉｎの流量で流入しながら１０００℃まで熱処理を行った。それ以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表３に示す。

[0105]

[表3]

	高分子フィルム			ロール内径	芯外径	フィルム間隙間(Ts)						450℃までの減圧	熱分解開始温度以上での窒素導入	高分子フィルムの炉内へのセット方法	評価							
															炭素質フィルム				グラファイトフィルム			
	厚み(Tf)	長さ	幅			隙間の形成方法	隙間(Ts)	Ts/Tf	隙間形成割合	隙間形成箇所					融着				融着			
															融着数		波打ち		融着数			波打ち
	μm	m	mm	mm	mm		μm		%													
実施例2	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周		無し	有り	縦向き	0	A	A		0	A	A	
実施例12	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周		無し	無し	縦向き	3	B	A		3	B	A	
実施例13	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周		有り	有り	縦向き	0	A	A		0	A	A	

[0106] 熱分解開始温度以上の温度領域で窒素を導入しながら熱処理を行った実施例２では、融着が発生しなかったが、熱分解開始温度以上の温度領域で窒素を導入せず熱処理を行った実施例１２では、わずかに融着が発生した。尚、炭化分解前の温度領域である４５０℃までの温度領域で減圧を行った実施例１３は、４５０℃までの温度領域を常圧下で行った実施例２と同様に融着が発生しないことがわかった。熱処理前に高分子フィルム間に隙間を形成していない場合は、熱処理工程中に減圧することで、高分子フィルム間の空気の膨張などで巻きが緩み高分子フィルム間に隙間が形成されるが、熱処理工程

以前に隙間を設けておいた場合は、フィルム間の空気などはその隙間からフィルム外へ抜けていってしまうので、隙間が大きくなりすぎることはほとんどなく、良好に炭素化が進行したと考えられる。

[0107] （実施例１４）

図６を参照して、高分子フィルム５０として、幅２５０ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）を準備し、高分子フィルム５０を直径１００ｍｍの芯１００に巻き替えを行った。巻き取り条件は、図６のようにフィルムの片側の面を除電機４０で除電しながら、張力８０Ｎ／ｍ、巻き速度１０ｍ／ｍｉｎで行った。なお、張力の検出は、図６のピックアップローラ３００を用いて検出を行った。巻き取り後、ロール状高分子フィルムを芯１００とともに図５のように間接加熱炉内に縦向きにセットした。加熱は、ロール状高分子フィルムの外側に設置されたヒーター５００に通電加熱を行い、室温から４５０℃までを減圧しながら熱処理を行い（炉内圧力０．０４ｋＰａ（絶対圧力））、高分子フィルム間に隙間を設け、４５０℃で窒素を導入し、大気圧に戻し、窒素ガスを５Ｌ／ｍｉｎの流量で流入しながら１０００℃まで熱処理を行った。ここで、窒素ガスは、導入孔６５から導入するので、排気は配管７０に向かって行われることになる。結果を表４に示す。

[0108]

[表4]

	高分子フィルム			ロール内径	芯外径	フィルム間隙間(Ts)						450℃までの減圧	熱分解開始温度以上での窒素導入	高分子フィルムの炉内へのセット方法	評価							
															炭素質フィルム				グラファイトフィルム			
	厚み(Tf)	長さ	幅			隙間の形成方法	隙間(Ts)	Ts/Tf	隙間形成割合	隙間形成箇所					融着		波打ち		融着		波打ち	
	μm	m	mm	mm	mm		μm		%						融着数				融着数			
実施例2	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周		無し	有り	縦向き	0	A	A	A	0	A	A	A
実施例14	75	50	250	100	100	減圧	50	0.67	100	全周		有り	有り	縦向き	0	A	B	A	0	A	A	B

[0109] 高分子フィルム間への隙間の形成方法として、室温から４５０℃までの温度領域を減圧で熱処理を行った実施例１４と、合紙を高分子フィルム間に同時に巻き取った後、抜き取ることにより隙間を形成した実施例２では、いずれの場合も融着は発生しなかった。ただし、減圧により隙間を形成した実施例１４の場合は、波打ちが多少発生したが、合紙を挿入し、抜き取る方法で隙間を形成した場合は、波打ちは発生しなかった。これは、合紙を挿入して抜くことで隙間を形成する方法のほうが、より均一な安定した隙間を形成できるためであると考えられる。

[0110] （実施例１５）

高分子フィルム５０として、幅１００ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）を用いたこと以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表５に示す。

[0111] （実施例１６）

高分子フィルム５０として、幅５００ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）を用いたこと以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表５に示す。

[0112] （実施例１７）

高分子フィルム５０として、幅６００ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）を用いたこと以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表５に示す。

[0113] （比較例２）

高分子フィルム５０として、幅１００ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）を用いたこと以外は比較例１と同様に行った。結果を表５に示す。

[0114] （比較例３）

高分子フィルム５０として、幅５００ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）を用いたこと以外は比較例１と同様に行った。結果を表５に示す。

[0115] （比較例４）

高分子フィルム５０として、幅６００ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）を用

いたこと以外は比較例１と同様に行った。結果を表５に示す。

[0116] [表5]

	高分子フィルム			ロール内径	芯外径	フィルム間隙間(Ts)					450℃までの減圧	熱分解開始温度以上での窒素導入	高分子フィルムの炉内へのセット方法	評価							
														炭素質フィルム				グラファイトフィルム			
	厚み(Tf)	長さ	幅			隙間の形成方法	隙間(Ts)	Ts/Tf	隙間形成割合	隙間形成箇所				融着		波打ち		融着		波打ち	
	μm	m	mm	mm	mm		μm		%					融着数				融着数			
実施例15	75	50	100	100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周	無し	有り	縦向き	0	A	A	A	0	A	A	A
比較例2	75	50	100	100	100	-	0	-	0	-	無し	有り	縦向き	5	B	B	B	5	B	B	B
実施例2	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周	無し	有り	縦向き	0	A	A	A	0	A	A	A
比較例1	75	50	250	100	100	-	0	-	0	-	無し	有り	縦向き	20	E	B	B	20	E	B	B
実施例16	75	50	500	100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周	無し	有り	縦向き	0	A	A	A	0	A	A	A
比較例3	75	50	500	100	100	-	0	-	0	-	無し	有り	縦向き	30	E	B	B	30	E	B	B
実施例17	75	50	600	100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周	無し	有り	縦向き	0	A	B	B	0	A	B	B
比較例4	75	50	600	100	100	-	0	-	0	-	無し	有り	縦向き	35	E	C	C	35	E	C	C

[0117] 表５では、高分子フィルムの幅を１００ｍｍ～６００ｍｍまでの場合で、それぞれ隙間を形成した場合とそうでない場合の比較を行った。比較例１～比較例４の結果から、高分子フィルム間に隙間を形成させない場合、高分子フィルムの幅が１００ｍｍより広いと、融着が極端に多くなってしまうことがわかった。しかし、実施例２、１５～１７のように隙間を形成しておくことで、効果的に融着を抑制することができた。

[0118] （実施例１８）

高分子フィルム５０として、幅２５０ｍｍ、長さ１００ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）を用いたこと以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表６に示す。

[0119] （実施例１９）

高分子フィルム５０として、幅２５０ｍｍ、長さ１００ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）を用いたこと以外は実施例３と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、７５μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表６に示す。

[0120] （比較例５）

高分子フィルム５０として、幅２５０ｍｍ、長さ１００ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）を用いたこと以外は比較例１と同様に行った。結果を表６に示す。

[0121]

[表6]

	高分子フィルム			ロール内径	芯外径	フィルム間隙間(Ts)					450℃までの減圧	熱分解開始温度以上での窒素導入	高分子フィルムの炉内へのセット方法	評価								
														炭素質フィルム				グラファイトフィルム				
	厚み(Tf)	長さ	幅			隙間の形成方法	隙間(Ts)	Ts/Tf	隙間形成割合	隙間形成箇所				融着				融着				
														融着数		波打ち		融着数				波打ち
	μm	m	mm	mm	mm		μm		%													
実施例18	75	100	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周	無L	有り	縦向き	15	D	A		15	D	A		
実施例19	75	100	250	100	100	合紙挟み	75	1.00	100	全周	無L	有り	縦向き	13	C	B		13	C	B		
比較例5	75	100	250	100	100	-	0	-	0	-	無L	有り	縦向き	50	E	B		50	E	B		

[0122] 高分子フィルムの長さを１００ｍとした場合でも、隙間を設けることで、大きく融着を改善することができることがわかった。

[0123] （実施例２０）

間接加熱炉内へのセット方法を横向きにしたこと以外は、実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表７に示す。

[0124]

[表7]

	高分子フィルム			ロール		芯外径	フィルム間隙間(Ts)						450℃までの減圧	熱分解開始温度以上での窒素導入	高分子フィルムの炉内へのセット方法	評価							
	厚み(Tf)	長さ	幅	内径			隙間の形成方法	隙間(Ts)	Ts/Tf	隙間形成割合	隙間形成箇所					炭素質フィルム				グラファイトフィルム			
																融着			波打ち	融着			波打ち
																融着数				融着数			
	μm	m	mm	mm		mm		μm		%													
実施例2	75	50	250	100		100	合紙挟み	50	0.67	100	全面		無L	有り	縦向き	0	A	A	A	0	A	A	A
実施例20	75	50	250	100		100	合紙挟み	50	0.67	100	全周		無L	有り	横向き	0	A	A	A	0	A	A	A

[0125] 高分子フィルムのロールを横向きにセットした場合も、縦向きにセットした場合と同様に融着、波打ちともに抑制することができた。

[0126] （実施例２１）

合紙８０として、幅２５ｍｍ、長さ５０ｍのポリイミドフィルム（厚み５０μｍ）を用いたこと以外は、実施例２と同様の方法で行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表８に示す。

[0127] （実施例２２）

合紙８０として、幅２５ｍｍ、長さ５０ｍのポリエチレン（ＰＥ）フィルム（厚み５０μｍ）を用いたこと以外は、実施例２と同様の方法で行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表８に示す。

[0128] [表8]

	高分子フィルム			ロール内径	芯外径	フィルム間隙間(Ts)							450℃までの減圧	熱分解開始温度以上での窒素導入	高分子フィルムの炉内へのセット方法	評価								
																炭素質フィルム				グラファイトフィルム				
	厚み(Tf)	長さ	幅			隙間の形成方法	フィルム種類	隙間(Ts)	Ts/Tf	隙間形成割合		隙間形成箇所				融着			波打ち	融着			波打ち
																融着数				融着数			
	μm	m	mm	mm	mm		μm		%														
実施例2	75	50	250	100	100	合紙挟み	PETフィルム	50	0.67	100		全周	無し	有り	縦向き	0	A	A		0	A	A	
実施例21	75	50	250	100	100	合紙挟み	ポリイミドフィルム	50	0.67	100		全周	無し	有り	縦向き	0	A	A		0	A	A	
実施例22	75	50	250	100	100	合紙挟み	PEフィルム	50	0.67	100		全周	無し	有り	縦向き	0	A	A		0	A	A	

[0129] 合紙として、ポリイミドフィルムやポリエチレンフィルムを用いた場合でも、高分子フィルム間の隙間は安定して作製することができ、融着・波打ちともに抑制することができた。

[0130] （実施例２３）

図６を参照して、高分子フィルム５０として、幅２５０ｍｍ、長さ５０ｍのカネカ社製ポリイミドフィルム（商品名：アピカル７５ＡＨフィルム、厚み７５μｍ）を準備し、高分子フィルム５０を直径１００ｍｍ長さ３００ｍｍの芯１００の中央に巻き替えを行った。巻き取り条件は、図６のようにフィルムの片側の面を除電機４０で除電しながら、張力８０Ｎ／ｍ、巻き速度１０ｍ／ｍｉｎで行った。なお、張力の検出は、図６のピックアップローラ３００を用いて検出を行った。巻き取り後、ロール状高分子フィルムを図９のように芯１００とともに縦向きにセットし、更にロール状高分子フィルムの外側に内径１３４ｍｍの筒をセットして、高分子フィルムの巻き方向と逆の方向に巻き戻していき、高分子フィルム間に隙間を形成した。隙間形成直後の隙間の大きさは、各層間にほぼ均一に形成されており、平均で５０μｍであった。

[0131] 次に、隙間を形成したロール状高分子フィルムを芯１００とともに図５のように間接加熱炉内に縦向きにセットした。尚、このときロール状高分子フィルムの端部は、ズレのないよう揃えてセットした。加熱は、ロール状高分子フィルムの外側に設置されたヒーター５００に通電加熱を行い、窒素ガスを５Ｌ／ｍｉｎの流量で流入しながら、室温から１０００℃まで１℃／ｍｉｎの昇温速度で昇温を行い、炭素化処理を行なった。ここで、窒素ガスは、導入孔６５から導入するので、排気は配管７０に向かって行われることになる。結果を表９に示す。

[0132]

[表9]

	高分子フィルム			ロール内径	芯外径	フィルム間隙間(Ts)						450℃までの減圧	熱分解開始温度以上での窒素導入	高分子フィルムの炉内へのセット方法	評価							
	厚み(Tf)	長さ	幅			隙間の形成方法	隙間(Ts)	Ts/Tf	隙間形成割合	隙間形成箇所					炭素質フィルム				グラファイトフィルム			
															融着		波打ち		融着		波打ち	
	μm	m	mm	mm	mm		μm		%						融着数				融着数			
実施例2	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周		無し	有り	縦向き	0	A	A		0	A	A	
実施例23	75	50	250	100	100	巻き戻し	50	0.67	100	全周		無し	有り	縦向き	0	A	B		0	A	A	

[0133] 巻き戻すことにより高分子フィルムに隙間を形成した実施例２３でも、合紙を用いて隙間を形成した実施例２と同様融着なく炭素化することができた。ただし、隙間の大きさが各層においてやや不均一であったため、波打ちがやや発生した。

[0134] （比較例６）

合紙８０として、幅２５ｍｍ、長さ５０ｍのＰＥＴフィルム（厚み１２５μｍ）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、各層間に均一な隙間が形

成されていた。結果を表１０に示す。

[0135] [表10]

	高分子フィルム			ロール内径	芯外径	フィルム間隙間(Ts)						450℃までの減圧	熱分解開始温度以上での窒素導入	高分子フィルムの炉内へのセット方法	評価							
	厚み(Tf)	長さ	幅			隙間の形成方法	隙間(Ts)	Ts/Tf	隙間形成割合	隙間形成箇所					炭素質フィルム				グラファイトフィルム			
															融着		波打ち		融着			波打ち
															融着数				融着数			
	μm	m	mm	mm	mm		μm		%						0	A	D		0	A		D
比較例6	75	50	250	100	100	合紙挟み	125	1.67	100	全周		無し	有り	縦向き								

[0136] Ｔｓ／Ｔｆが１．６７と大きい比較例６では、融着は発生しなかったものの、波打ちが大きくなってしまった。

[0137] （実施例２４）

合紙を、巻き始めから１２．５ｍ巻き取るまで高分子フィルム間に同時に巻き取っていき、その後５０ｍまでは合紙を用いなかった。それ以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、内周側２５％の部分の各層間に均一な隙間が形成されていた。結

果を表１１に示す。隙間形成箇所（最内周から２５％）のＴｓ／Ｔｆは、０．６７であり、ロール全体でのＴｓ／Ｔｆは、０．１６であった。

[0138] （比較例７）

合紙を、巻き始めから１０ｍ巻き取るまで高分子フィルム間に同時に巻き取っていき、その後５０ｍまでは合紙を用いなかった。それ以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、内周側２０％の部分の各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表１１に示す。隙間形成箇所（最内周から２０％）のＴｓ／Ｔｆは、０．６７であり、ロール全体でのＴｓ／Ｔｆは、０．１３であった。

[0139] （実施例２５）

合紙を、巻き始めから２５ｍ巻き取るまでは用いず、その後２５ｍから５０ｍまでは合紙８０として、幅２５ｍｍ、長さ２５ｍのＰＥＴフィルム（厚み３０μｍ）を用い、合紙を高分子フィルム間に同時に巻き取っていった。それ以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、３０μｍ±２．０μｍであり、外周側５０％の部分の各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表１１に示す。隙間形成箇所（最外周から５０％）のＴｓ／Ｔｆは、０．４０であり、ロール全体でのＴｓ／Ｔｆは、０．２０であった。

[0140] （比較例８）

合紙を、巻き始めから４０ｍ巻き取るまでは用いず、その後４０ｍから５０ｍまでは高分子フィルム間に同時に巻き取りを行った。それ以外は実施例２と同様に行った。隙間形成直後の隙間の大きさは、５０μｍ±２．０μｍであり、外周側２０％の部分の各層間に均一な隙間が形成されていた。結果を表１１に示す。隙間形成箇所（最外周から２０％）のＴｓ／Ｔｆは、０．６７であり、ロール全体でのＴｓ／Ｔｆは、０．１３であった。

[0141]

[表11]

	高分子フィルム			ロール内径	芯外径	フィルム間隙間(Ts)							450℃までの減圧	熱分解開始温度以上での窒素導入	高分子フィルムの炉内へのセット方法	評価					
																炭素質フィルム			グラファイトフィルム		
	厚み(Tf)	長さ	幅			隙間の形成方法	隙間(Ts)	隙間が形成されている部分のみのTs/Tf	隙間形成割合	隙間形成箇所	全体のTs/Tf					融着		波打ち	融着		波打ち
	μm	m	mm	mm	mm		μm		%							融着数			融着数		
実施例2	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	100	全周	0.67		無し	有り	縦向き	0	A	A	0	A	A
実施例8	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	75	最内周から	0.50		無し	有り	縦向き	0	A	A	0	A	A
実施例9	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	50	最内周から	0.33		無し	有り	縦向き	0	A	A	0	A	A
実施例10	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	30	最内周から	0.20		無し	有り	縦向き	8	B	A	8	B	A
実施例24	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	25	最内周から	0.16		無し	有り	縦向き	12	D	A	12	D	A
比較例7	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	20	最内周から	0.13		無し	有り	縦向き	20	E	A	20	E	A
実施例11	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	50	最外周から	0.33		無し	有り	縦向き	10	C	A	10	C	A
実施例25	75	50	250	100	100	合紙挟み	30	0.40	50	最外周から	0.20		無し	有り	縦向き	15	D	A	15	D	A
比較例8	75	50	250	100	100	合紙挟み	50	0.67	20	最外周から	0.13		無し	有り	縦向き	20	E	A	20	E	A
比較例1	75	50	250	100	100	-	0	-	0	-	-		無し	有り	縦向き	20	E	B	20	E	B

[0142] 実施例２、８、９、１０、２４、比較例７の結果から隙間形成割合を少なくしていくと、融着数が増えることがわかり、実施例２４のようにロール全体でのＴｓ／Ｔｆが０．１６以上であると融着を抑制できていることがわかる。一方、実施例１１、２５の結果から隙間をロールに局在化させる場合、外周側に隙間を形成した場合でも融着抑制効果があることがわかる。また、実施例１１、２５の比較から隙間形成割合が同じでも隙間が形成されている部分のＴｓ／Ｔｆを０．４０から０．６７に増やすことでロール全体のＴｓ／Ｔｆが０．２０から０．３３と増え、融着抑制効果が高くなっていること

がわかる。

符号の説明

[0143] ５　隣り合う高分子フィルム間の隙間

１０、１１、１２　高分子フィルム

４０　除電気

５０　ポリイミドフィルム

５１　芯に巻き付けられた高分子フィルム

５２　ロール状高分子フィルム

５５　インナーケース

６０　台

６５　導入孔

７０　排気口

８０　合紙

１００　芯

１１０　熱処理中に用いる芯

２００、２１０　炭素質フィルムロールの端部

３００　ピックアップローラ

３１０　ガイドローラ

５００　ヒーター

６００　芯に巻き付けた後のロール状高分子フィルムの巻き厚み

６１０　芯に巻き付けられた高分子フィルムの巻き厚み

６５０　台

請求の範囲

[請求項1] 高分子フィルムをロール状に巻いた状態で熱処理する工程を経て、炭素質フィルムを製造する方法であって、該高分子フィルムの熱分解開始温度未満の温度において、ロール状高分子フィルム全体について算出した、隣り合う該高分子フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該高分子フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上１．５０以下の関係を満たす高分子フィルム間の隙間を有するロール状高分子フィルムとした後に、熱処理を行うことを特徴とする炭素質フィルムの製造方法。

[請求項2] 前記隣り合う高分子フィルム間の隙間が、該高分子フィルムをロール状に巻く際に合紙を同時に巻き取り、その後、前記合紙を抜き取ることにより形成されたものであることを特徴とする請求項１に記載の炭素質フィルムの製造方法。

[請求項3] 前記隣り合う高分子フィルム間の隙間が、芯に巻いた前記高分子フィルムを巻き方向と逆に巻き戻すことにより形成されたものであることを特徴とする請求項１に記載の炭素質フィルムの製造方法。

[請求項4] 前記隣り合う高分子フィルム間の隙間が、該高分子フィルムの熱分解開始温度未満の温度において加熱炉内を減圧することによって形成されたものであることを特徴とする請求項１に記載の炭素質フィルムの製造方法。

[請求項5] 請求項１～請求項４のいずれかに記載の炭素質フィルムを、２４００℃以上の温度まで熱処理することを特徴とするグラファイトフィルムの製造方法。

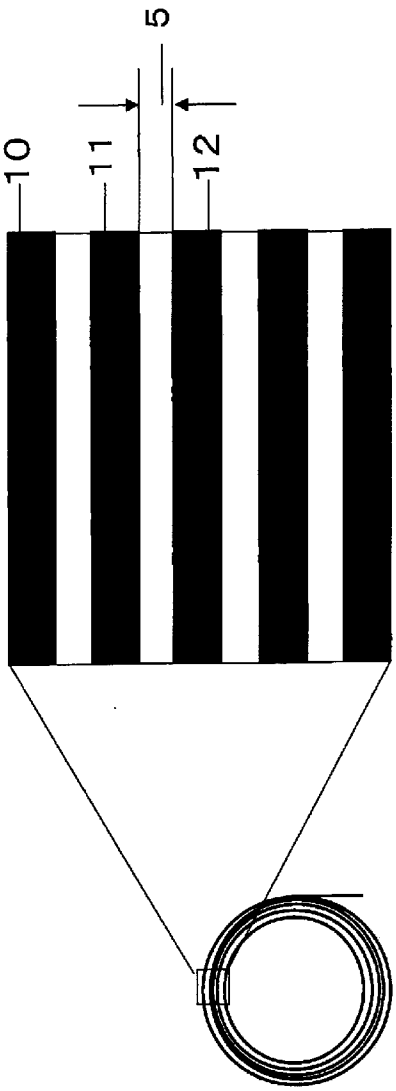
[請求項6] 請求項１～請求項４のいずれかに記載の炭素質フィルムの製造方法に用いるロール状高分子フィルムであって、ロール状高分子フィルム全体について算出した、隣り合う該高分子フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該高分子フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上１．５０以下の関係を満たす高分子フィルム間の隙間

を有することを特徴とするロール状高分子フィルム。

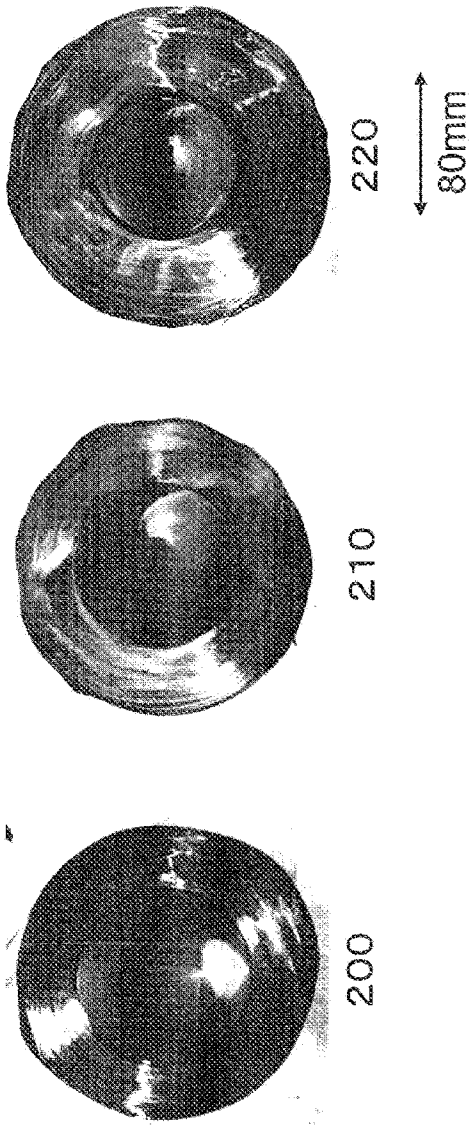
[請求項7] 請求項５に記載のグラファイトフィルムの製造方法に用いるロール状高分子フィルムであって、ロール状高分子フィルム全体について算出した、隣り合う該高分子フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該高分子フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上１．５０以下の関係を満たす高分子フィルム間の隙間を有することを特徴とするロール状高分子フィルム。

[請求項8] 請求項５に記載のグラファイトフィルムの製造方法に用いるロール状炭素質フィルムであって、ロール状炭素質フィルム全体について算出した、隣り合う該炭素質フィルム間の隙間の厚み(Ｔｓ)を該炭素質フィルムの厚み（Ｔｆ）で割った値（Ｔｓ／Ｔｆ）が０．１６以上１．５０以下の関係を満たす炭素質フィルム間の隙間を有することを特徴とするロール状炭素質フィルム。

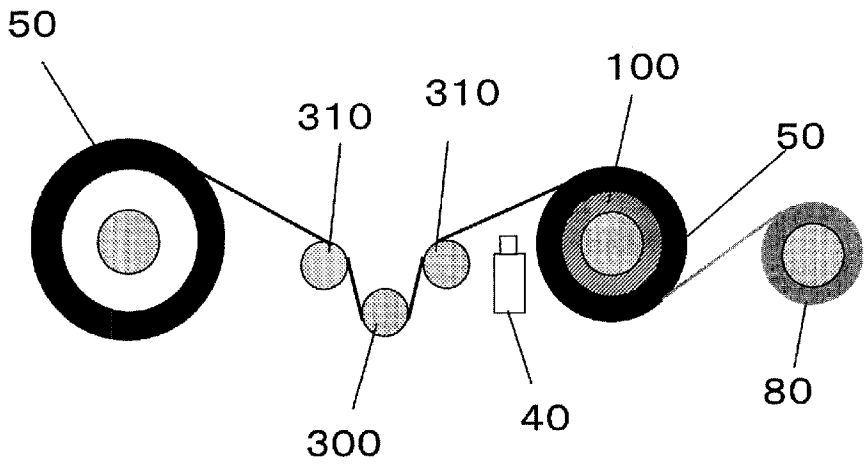
[図1]



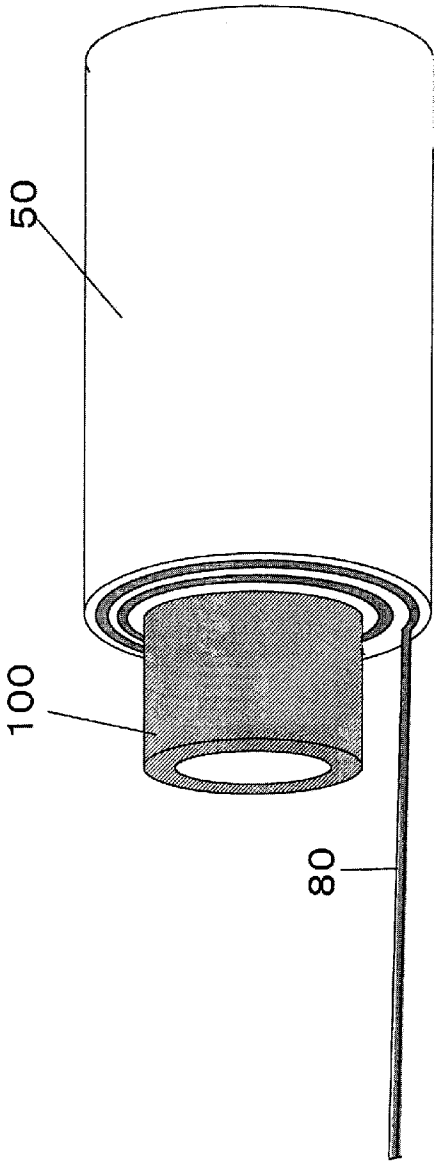
[図2]



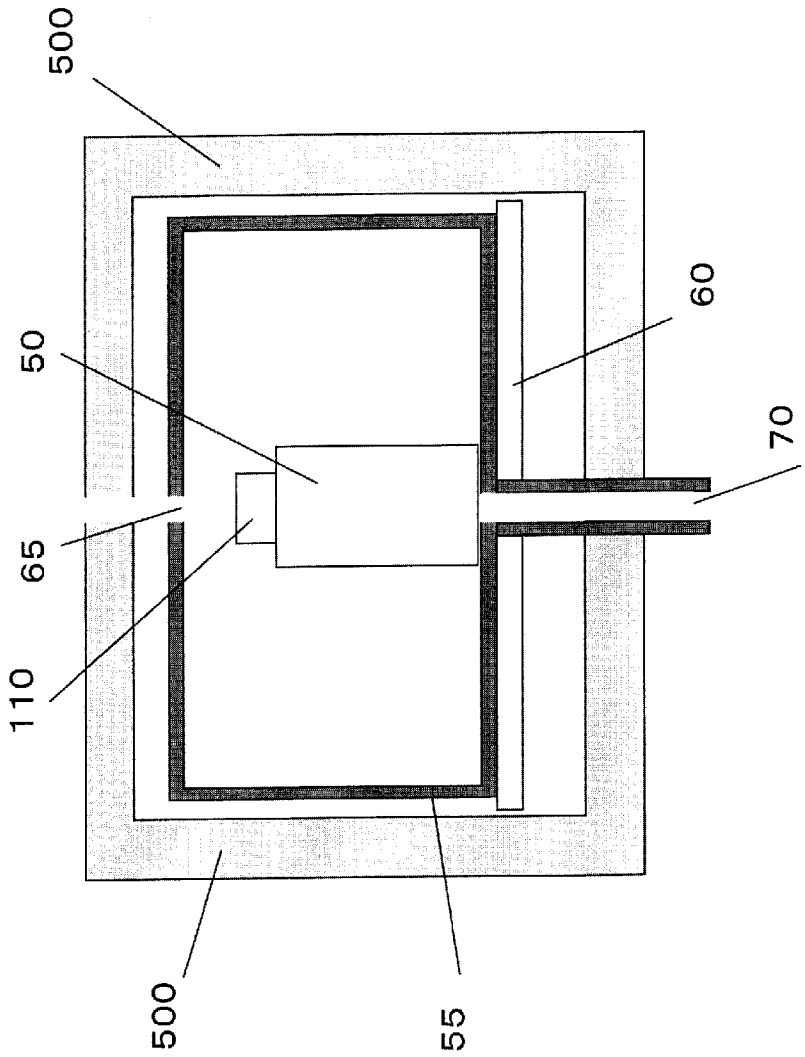
[図3]



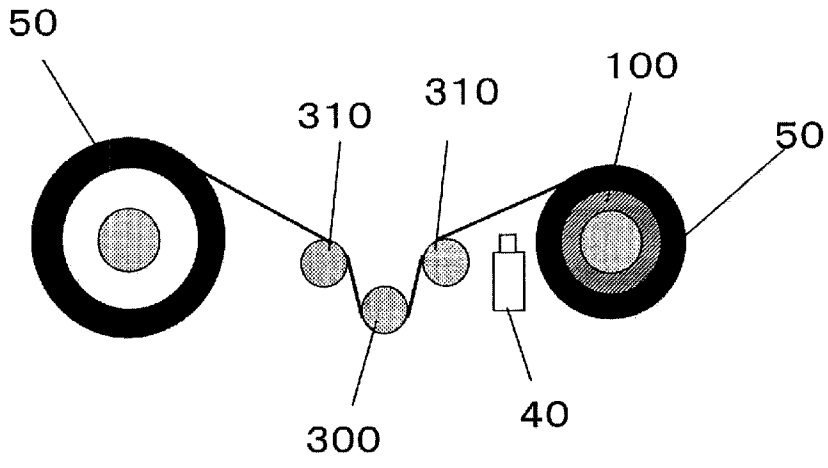
[図4]



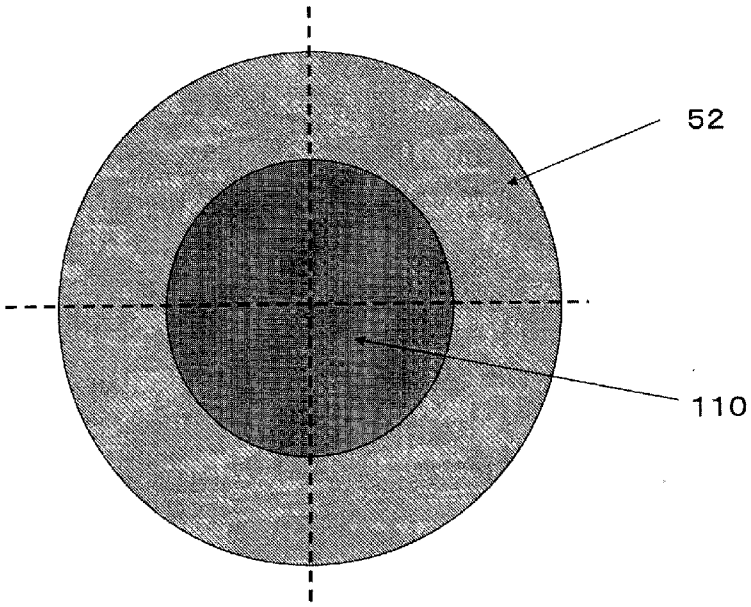
[図5]



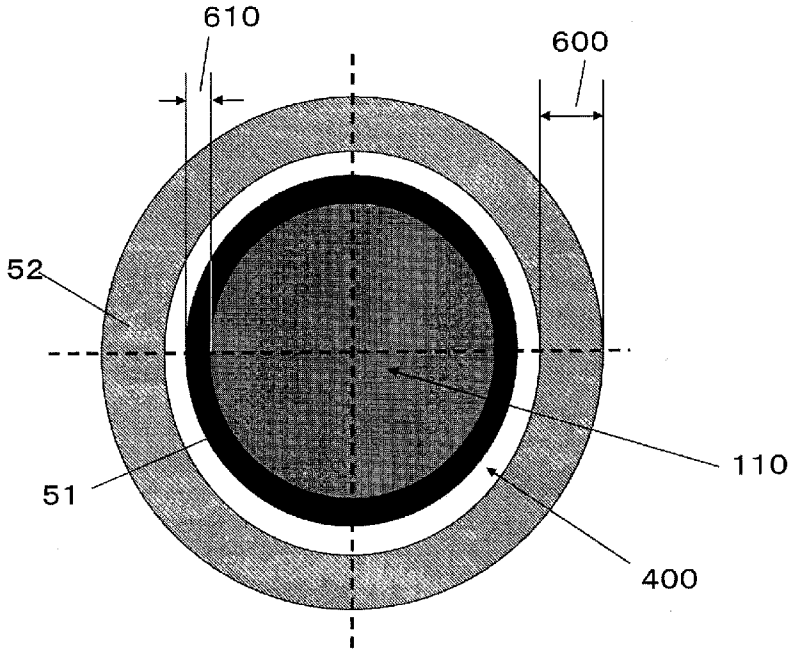
[図6]



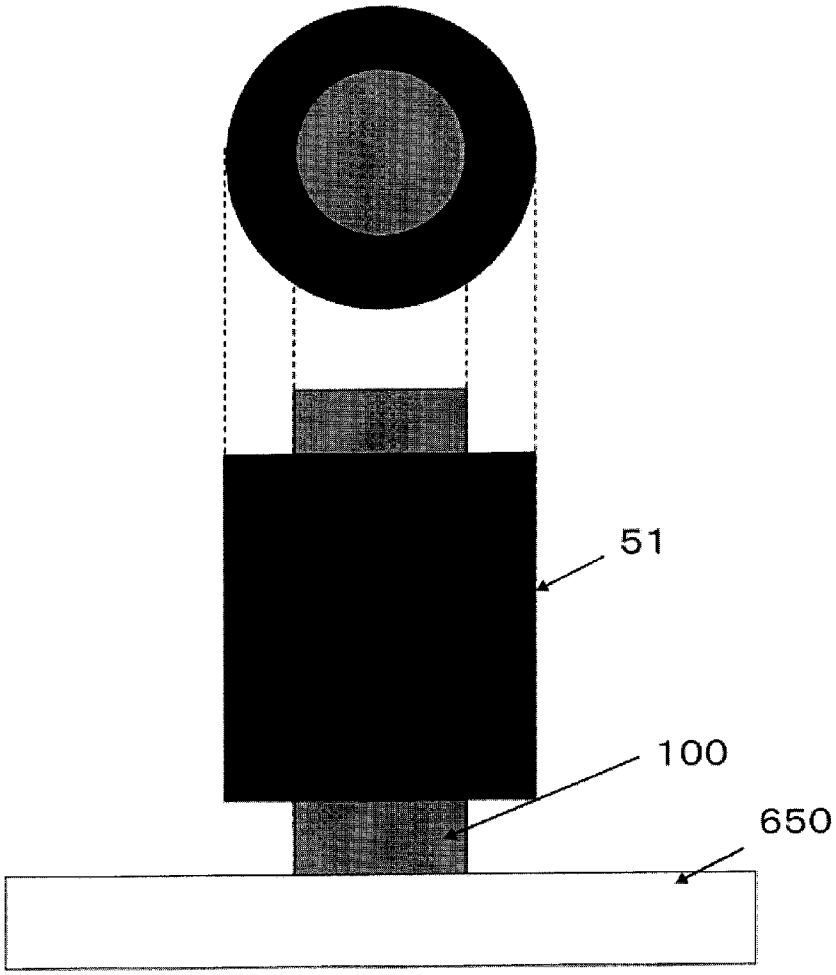
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/002079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B31/04(2006.01)i, *C01B31/02*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B31/04, C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2010/150300 A1 (Kaneka Corp.), 29 December 2010 (29.12.2010), paragraphs [0017] to [0020], [0078] to [0085], [0222]; table 2; fig. 8 to 10 (Family: none)	8 1-7
A	WO 2010/029761 A1 (Kaneka Corp.), 18 March 2010 (18.03.2010), paragraphs [0051], [0056]; fig. 9 & CN 102149633 A & KR 10-2011-0059716 A	1-8
A	JP 63-256508 A (Research Development Corp. of Japan), 24 October 1988 (24.10.1988), example 1 (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 May, 2012 (25.05.12)	05 June, 2012 (05.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/002079

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	WO 2011/111380 A1 (Kaneka Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), paragraphs [0026], [0055], [0060] (Family: none)	1,4-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／００２０７９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B31/04(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B31/04, C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	WO 2010/150300 A1（株式会社カネカ）2010.12.29, [0017]-[0020],[0078]-[0085],[0222],[表 2],[図 8]-[図 10] （ファミリーなし）	8 1-7
A	WO 2010/029761 A1（株式会社カネカ）2010.03.18, [0051],[0056],[図 9] & CN 102149633 A & KR 10-2011-0059716 A	1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２５．０５．２０１２	０５．０６．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３０２８
吉田　直裕
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 63-256508 A（新技術開発事業団）1988.10.24, 実施例１（ファミリーなし）	1-8
Ｅ，Ｘ	WO 2011/111380 A1（株式会社カネカ）2011.09.15, [0026],[0055],[0060]（ファミリーなし）	1,4-7